

Pd-Al₂O₃-Alトンネルダイオード水素ガスセンサの 表面汚染と水素応答

奥山 克郎 ・ 奥山 澄雄
小橋 秀章 ・ 長沼 博

工学部電気電子工学科

Influence of Surface Contamination on the Response Time of a Pd-Al₂O₃-Al Tunnel Diode Hydrogen Gas Sensor

Katsuro OKUYAMA, Sumio OKUYAMA, Hideaki KOHASHI and Hiroshi NAGANUMA

Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering

(平成14年9月13日受理)

Abstract

A Pd-Al₂O₃-Al tunnel diode acts as hydrogen gas sensor because hydrogen atoms adsorbed at the Pd-Al₂O₃ interface reduce the work function of Pd and in turn the barrier height between Al₂O₃ and Pd electrode, accordingly increasing the tunnel current of the device. Long term stability is very important for this device to be used as a practical gas sensor. In this paper, we present experimental data on the change in hydrogen response time of the Pd tunnel diode sensor due to storage in air with and without 0.1% SO₂. The contaminants on the Pd surface which degrade the response time are revealed to be both O and S by Auger electron spectroscopy measurements. Oxygen atoms adsorbed on the Pd surface can be removed when hydrogen is introduced, whereas sulfur continues to stay on the Pd surface resulting in a continual degradation of hydrogen sensitivity of the device.

1. はじめに

水素ガスは、燃焼しても水しか発生しないために、環境を汚染しないクリーンなエネルギー源として注目されている。しかし、水素ガスは、空気中での燃焼範囲が4-74%と広く、また最小点火エネルギーが0.02mJと小さいため、ガス漏れによる爆発の危険がある。このため、水素を安全に利用するためには、雰囲気中の水素ガスを検知する水素ガスセンサが不可欠である。

金属パラジウム (Pd) 表面に水素が吸着すると、Pdの仕事関数を低下させる。この現象を利用した

水素ガスセンサとして、PdゲートMOS FET^{1,2)}、Pd-半導体ショットキーバリアダイオード^{3,7)}、Pd MOSキャパシタ⁸⁾、Pd-Al₂O₃-Alトンネルダイオード⁹⁾などが提案され研究されてきた。われわれは、動作機構上温度特性の優れた水素ガスセンサとして動作することが期待されるにもかかわらず、具体的な実験結果の報告のなかったPd-Al₂O₃-Alトンネルダイオード水素ガスセンサの研究を行ってきた¹⁰⁻¹³⁾。この素子は、Al電極上に生成した薄いAl₂O₃膜の上にPd薄膜を蒸着したMIM (Metal-Insulator-Metal) 構造をしており、電圧を

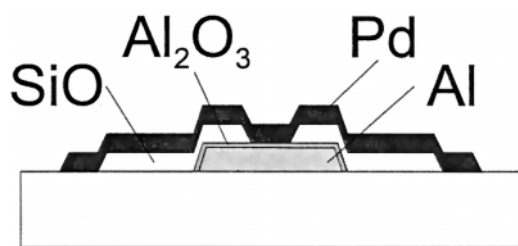


Fig. 1 Schematic cross-sectional view of a Pd MIM diode.

印加するとトンネル電流が流れる。水素ガスセンサとしての動作原理は次の通りである。この素子の置かれた雰囲気中に水素が存在すると、水素はPd電極上で原子状水素に解離吸着されると同時にPd膜内を拡散し、Pd-Al₂O₃界面のPdに吸着され分極を起こす。このためAl₂O₃界面のPdの仕事関数が低下し、Pd-Al₂O₃間のエネルギー障壁が低下するためトンネル電流が増加する。すなわち、トンネル電流の変化により雰囲気中の水素を検出するガスセンサとして動作する。この素子は、大気中で0.1%の水素を十分検出できる感度を持ち¹⁰⁾、トンネル電流は温度依存性が小さいことから¹¹⁾、原理的に温度特性の優れた水素ガスセンサとなる。

しかし、このPd-Al₂O₃-Alトンネルダイオード水素ガスセンサは、大気中に保存していると、水素に対する応答時間が遅延するという問題があることがわかった。これは、Pd電極表面が大気により汚染され、Pd電極表面で水素の解離吸着が起こりにくくなったためであると考えられる。

この研究の目的は、Pd MIMトンネルダイオードを大気中に放置することにより、素子の水素応答特性がどのように変化するかを示すとともに、大気中に放置したPd表面をオージェ電子分光分析（AES）装置を用いて分析し、汚染の原因物質を特定することである。また、Pd蒸着膜の表面の水素導入による仕事関数の変化をケルビン法を用いて測定し、Pd表面とPd-Al₂O₃界面の水素応答を比較することにより、Pd MIM素子の水素応答機構を検討することである。

2. 実験方法

Pd-Al₂O₃-Al MIMトンネル素子の断面構造をFig. 1に示す。素子の作製は次のように行った。

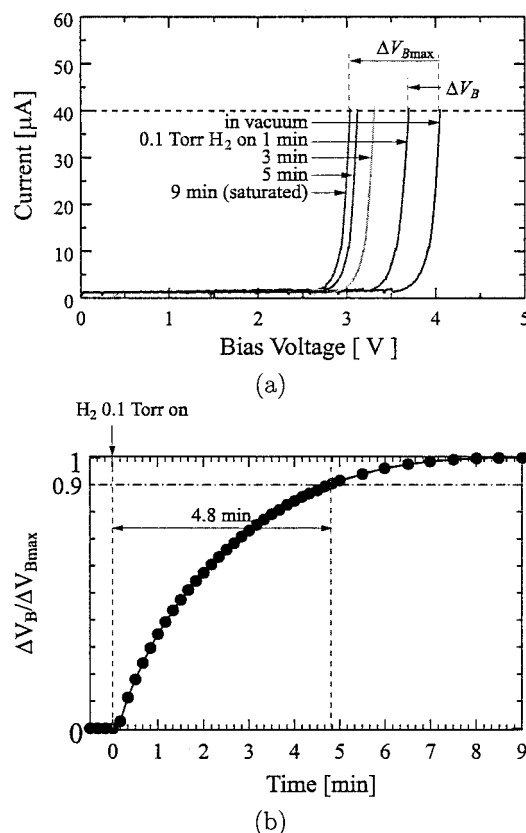


Fig. 2 Response to 0.1 Torr hydrogen of a Pd MIM diode stored in air for 316 days. (a) change of the I-V characteristic, and (b) change of the bias voltage applied to keep the tunnel current at a level of 40 μ A.

清浄にしたガラス基板の上に、高純度Alを100nmの厚さに真空蒸着し、大気中に1日放置してAl表面にAl₂O₃を形成する。静電容量から推定されるAl₂O₃の厚さは4-6 nmであった。Al膜のエッジ部分でのショートを防ぐため、エッジ部分にSiOを80nm蒸着した。この上にPd上部電極を10nm真空蒸着してMIM素子が完成する。各蒸着膜厚の制御は、水晶振動子膜厚計で行った。MIMトンネル素子の面積は、2 mm \times 2 mmである。

作製したMIM素子は、水素の導入できる真空装置にセットし、10⁻⁵ Torrの真空中に排気した後水素を導入し、電圧電流特性を測定した。測定はすべて室温で行った。水素の圧力は、ピラニーゲージ、イオンゲージおよびキャパシタンスマノメータを用いて測定した。大気中で保存したPd MIM素子の表面汚染物質の測定には、オージェ電子分光分析装置（Perkin Elmer 650S）を用いた。

Pd MIM素子で観測しているのはPd-Al₂O₃界面

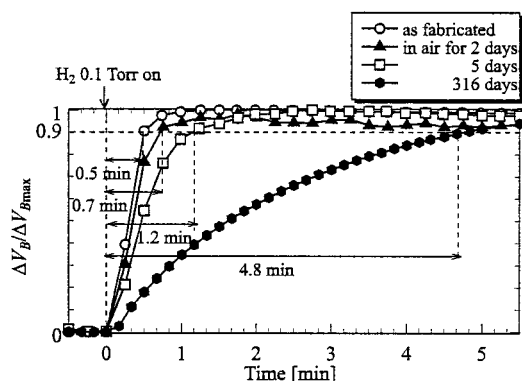


Fig. 3 Response to 0.1 Torr hydrogen of a Pd MIM diode immediately after fabrication and after storage in air for 2, 5, and 316 days.

のPdの水素応答特性である。同時にPd表面での仕事関数の水素応答特性を測定することにより、Pd MIM素子の水素応答機構についての知見を得ることが期待できる。ここではケルビン法¹⁴⁾を用いてPd表面の仕事関数を測定した。参照電極にはAuを用い、AuとPd蒸着膜表面の仕事関数差が測定できる。測定用のPd膜は、MIM素子を作製するときにガラス基板上に同時に蒸着したものであり、面積は11mm×20mmである。測定法の概要は、Pd電極と対向して置かれたAu参照電極をスピーカにより振動させ、両電極間に加える直流電圧を変化させる。交流出力電流が最小になったときの直流電圧が、両電極材料の仕事関数差を与える。交流信号はロックインアンプで検出した。

3. 実験結果

3.1 水素応答特性の表示法

Pd MIM素子の水素応答特性を表示するため次の方法を用いた。Fig. 2 (a) は、大気中に316日間保存したPd MIM素子を真空容器に置き、水素0.1Torr導入したときの電圧電流特性の変化を示す。水素導入後、トンネル電流は増加し、特性は低電圧側にシフトしていき、9分後に電流変化は飽和している。素子電流40 μ A一定としたときの素子に加わるバイアス電圧に注目し、この電圧の初期値からの変化 ΔV_B を、水素導入後の時間経過に対してプロットし直したのがFig. 2 (b) である。ただし、電圧変化は、最大変化電圧 ΔV_{Bmax} で規格化している。以下の実験結果は、この方法で表示した。電圧変化が飽和値の90%に達する時間を応

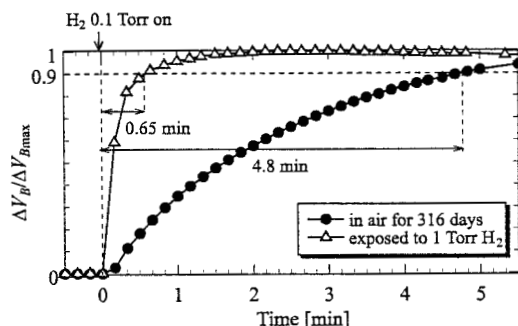


Fig. 4 Recovery of response time of a Pd MIM diode stored in air for 316 days due to exposure of the device to 1 Torr hydrogen for 10 min.

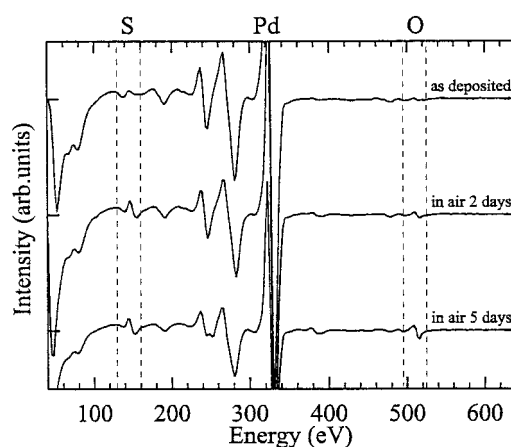


Fig. 5 Auger electron spectroscopy (AES) measurements of a Pd film immediately after deposition and after storage in air for 2 and 5 days.

答時間と定義すると、この場合の応答時間は4.8分になる。

3.2 大気中に保存した素子の水素応答特性

Pd MIM素子を作製直後ならびに大気中に2日、5日および316日間保存したときの、水素0.1Torr導入に対する応答特性をFig. 3に示す。作製直後の応答時間は0.5分であったものが、大気中に2日間放置すると0.7分となり、5日間放置では1.2分、316日間放置では4.8分に増加する。次に大気中に316日間放置した素子を、いったん圧力1 Torrの水素に10分間さらした後、再び0.1Torrの水素に対する応答特性を測定した結果をFig. 4に示す。1 Torrの水素に10分間さらすことにより、応答時間は0.65分となり、ほぼ作製直後の応答時間まで回復することが分かる。

大気中に保存したPd蒸着膜の表面をオージェ電子分光 (AES) 分析した結果をFig. 5に示す。

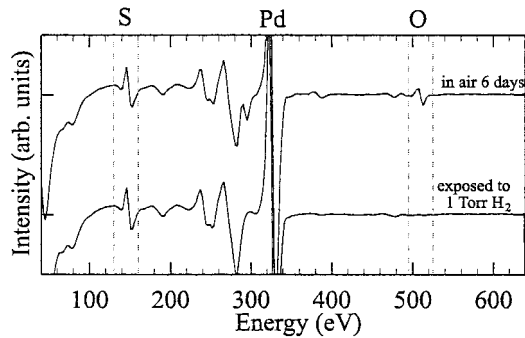


Fig. 6 AES measurements of a Pd evaporated film stored in air for 6 days, and then exposed to 1 Torr hydrogen for 20 min.

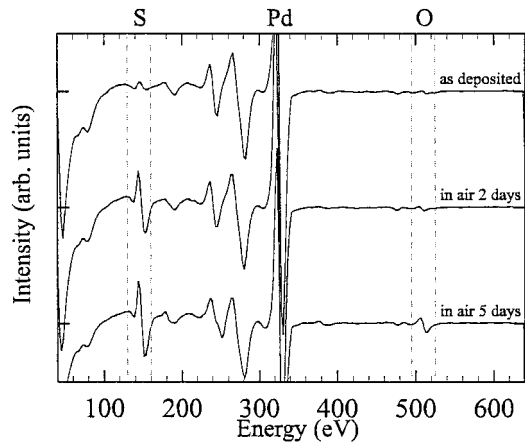


Fig. 8 AES measurements of a Pd films immediately after fabrication and after storage in air containing 0.1% SO_2 for 2 and 5 days.

蒸着直後のPd表面では、Pd (330, 279, 243eV) のピークのほかに、わずかにS (152eV) およびO (503eV) のピークがみられる。このわずかのSおよびOは、Pd薄膜を真空蒸着した後大気中に取り出し、オージェ電子分光装置に装着する間に吸着したものと考えられる。Pd薄膜を2日間大気中に保存することにより、Pd表面のSとOのピークは蒸着直後のものに比べ大きくなっており、5日間保存することにより特にOのピークがさらに大きく検出された。なお、大気中でPd表面はCによる汚染も受けると考えられるが、Cのオージェ電子ピークが272eVであることから、Pdの279eVのピークと重なり分離できない。

Fig. 6 は、大気中に6日間保存したPd蒸着膜を圧力1 Torrの水素に20分間さらす前後におけるオージェ電子分光分析結果を示す。水素にさらす前は、SおよびOのピークが検出されているが、水

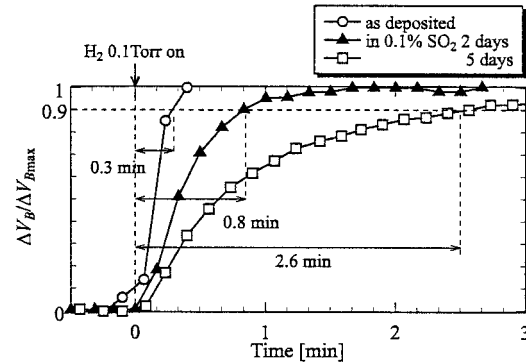


Fig. 7 Response to 0.1 Torr hydrogen of a Pd MIM diode immediately after fabrication and after storage in air containing 0.1% SO_2 for 2 and 5 days.

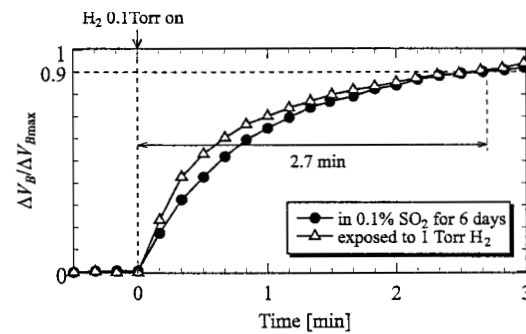


Fig. 9 Response to 0.1 Torr hydrogen of a Pd MIM diode stored in air with 0.1% SO_2 for 6 days, and then exposed to 1 Torr hydrogen for 20 min. Practically no effect of its exposure to 1 Torr hydrogen on the response time is observed.

素にさらすことによってOのピークはほとんど検出されなくなる。一方Sのピークは、水素にさらした影響は認められない。このことより、Pd薄膜表面は、大気中のS, Oなどにより表面が汚染されるが、Oの存在の有無によりMIM素子の応答時間が変化することから、OがPd MIM素子の応答特性を劣化させる汚染物質のひとつといえる。Pd MIM素子は、大気中のS, Oなどにより汚染され、Pdの水素吸着サイトが覆われるため水素応答特性が劣化する。しかしこの素子をいったん水素にさらすと、Pd表面に吸着したOはPd表面から脱離し、この部分が清浄な表面となるため、水素応答が回復するものと考えられる。

3.3 SO_2 で表面を汚染した素子の水素応答

Pd表面のSが、Pd MIM素子の水素応答特性に与える影響をさらに詳しく検討するため、Pd表面

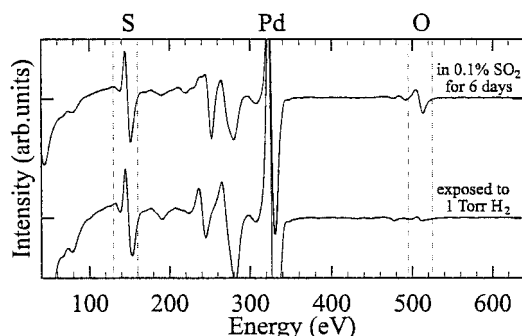


Fig.10 AES measurements of a Pd film stored in air with 0.1% SO₂ for 6 days, and then exposed to 1 Torr hydrogen for 20 min.

をSO₂で積極的に汚染した素子の応答特性を調べた。作製した素子を、0.1%のSO₂を含む大気中に保存した前後の、0.1Torrの水素に対する応答特性をFig. 7に示す。作製直後の応答時間が0.3分であったものが、0.1%のSO₂中に2日間保存すると0.8分となり、5日間保存したものは2.6分と応答時間は長くなった。このときのPd表面のオージェ電子分光分析の結果をFig. 8に示した。保存日数とともにSとOのピークは大きくなるが、特にSのピークは顕著に増大し、大気中保存のときよりはるかに大きい。これは大気中に存在するSO₂の濃度が0.005ppm程度¹⁵⁾であるのに対し、この実験で用いたSO₂の濃度は0.1% (1000ppm) ときわめて高いためである。

次に0.1%のSO₂を含む大気の中で6日間保存したPd MIM素子を、1 Torrの水素にさらす前後における、0.1Torrの水素に対する応答特性をFig. 9に示す。応答時間は、いずれの場合も2.7分であり、大気中に保存した場合に見られた1 Torrの水素にさらしたときの応答特性の回復がみられない。Fig.10に、この素子のPd表面をオージェ電子分光分析した結果を示す。水素にさらす前はSとOが検出されたが、水素にさらした後ではOは検出されずSのみが検出された。Sのピークは、水素にさらす前後でほとんど変化がみられない。

以上の結果より、Pd表面に吸着したSも、Pd MIM素子の応答時間を遅延させることが分かった。Pd表面に吸着したOは、水素ガスにさらすことでPd表面から脱離するのに対し、Pd表面に吸着したSは水素ガスにより取り除かれず、素子の永続的な応答特性の劣化をもたらすと考えられる。

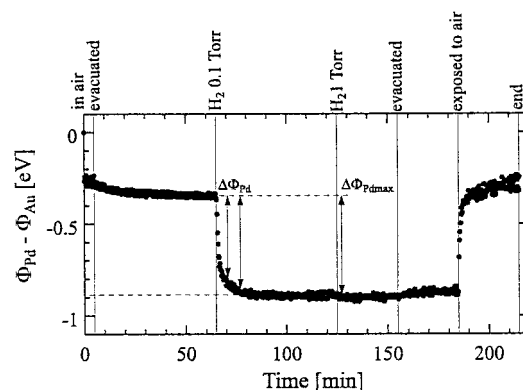


Fig.11 Change of work function difference between a Pd film and a Au reference electrode due to introduction of 0.1 and 1 Torr hydrogen, evacuation and introduction of air. Measurement was done with a Kelvin probe.

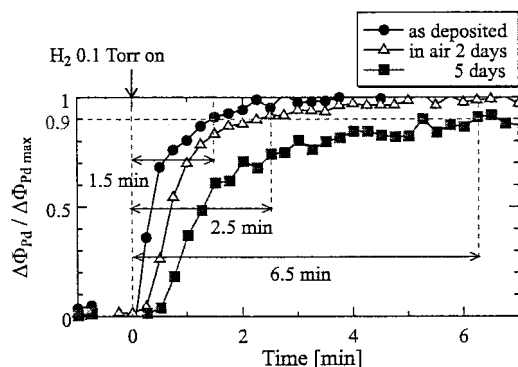


Fig.12 Response of work function to 0.1 Torr hydrogen of a Pd film immediately after deposition and after storage in air for 2 and 5 days. The test Pd film was evaporated and measured simultaneously with the Pd MIM diode, the hydrogen response of which was shown in Fig. 3.

3. 4 大気中でのPd表面の仕事関数変化

ケルビン法を用いて、真空中に置かれたPdとAuの仕事関数差が水素の導入によりどのように変化するかを調べた結果をFig.11に示す。試料の置かれた真空容器に0.1Torrの水素を導入すると、PdとAuの仕事関数差は約0.55eVに変化する。水素の吸着によりAu表面の仕事関数は変化しないと考えられるから、0.55eVの仕事関数の変化はPdによるものと考えてよい。導入する水素を1 Torrにしても、仕事関数差はほとんど変化しないことが分かる。これは0.1Torrの水素によりPd表面がほぼ全面水素原子で覆われていることを示す。測定容器を排気すると、仕事関数差はわずかに減少する程度であるが、空気を導入すると急速に水素

導入前の初期値まで回復する。これは測定室の水素を排気してもPd表面に水素が吸着したままであること、および空気の導入によりPd表面の水素は大気中の酸素と反応し水蒸気になって脱離するためである¹⁶⁾。

Fig.12は、蒸着直後と大気中に2日および5日間保存したPd膜表面の仕事関数の、0.1Torrの水素導入後の経過時間に対する変化を示す。縦軸の仕事関数変化は、最大変化 $\Delta\Phi_{\max}$ で規格化してある。ここで用いたPd蒸着膜は、Fig. 3に示したMIM素子と同時に作製し、同時に測定しているので、両者を直接比較することが可能である（316日間保存を除く）。水素応答時間は、蒸着直後が1.5分、大気中2日間保存すると2.5分、5日間保存すると6.5分に増加している。これらの値は、いずれの場合もFig. 3に示したPd MIM素子の応答時間より長いことがわかる。なお、Sで汚染されたPd膜表面をArスパッタすることにより、Pd表面からSは取り除かれ、仕事関数は蒸着直後のPdと同様の水素応答をすることを確かめている。

4. 考 察

Pd MIM素子は、大気中に保存しておく日数とともに、水素応答時間が遅延していくこと、この原因はPd表面にSおよびOが吸着しPd表面の水素の吸着サイトをブロックするためであることを示した。同様の現象は、PdゲートMOS FET^{17,18)}やPd-Siショットキーダイオード⁴⁾でも観察されている。Pd MOS FETの場合は、応答時間の遅延はPd表面に強く束縛された酸素原子が水素の吸着サイトをブロックするためとされている¹⁷⁾。一方、Ruthsら⁴⁾は、Pd-SiショットキーダイオードではSによる汚染が水素応答劣化の原因であるとし、Pd MOS FETでこの指摘がないのは、動作温度が150℃であるからだろうとしている。この温度では、Pd表面のSは大気中ではSO₂となって脱離すると考えられるからである。われわれの素子は室温で動作させているため、SとOの両方の影響を受けている結果を得た。

FogelbergとPetersson¹⁶⁾は、Pdに吸着した酸素原子は、水素にさらすことにより、水蒸気となって脱離することを質量分析器を用いて測定した。このことより、大気中に保存したPd MIM素子が

1 Torrの水素にさらした後水素応答特性が回復するのは、Pd表面の酸素原子が1 Torrの水素により急速に取り除かれ、清浄なPd表面が露出するためと考えてよい。もちろん水素圧力が低い場合も同様の反応がおきるが、酸素原子を取り除くのに長時間かかることになる。Pd表面の酸素原子を急速に取り除き、MIM素子の水素応答を早めるためには、素子の動作温度を高くすることが考えられる。室温で0.1Torrの水素に対する応答時間が7分であった素子を、55℃、83℃に高めて実験を行ったところ、応答時間はそれぞれ、3分および1分となった¹³⁾。

高濃度のSO₂を含む大気中での実験結果から明らかのように、Pd表面に吸着したSもMIM素子の応答特性を劣化させ、このSは水素により取り除くことが困難であるため永続的な劣化をひき起こすことが分かった。Sによる劣化を免れるためには、MIM素子を150℃以上の温度で動作させることなどを検討する必要がある。

大気中に保存したPd蒸着膜表面の仕事関数と、同時に作製したPd MIM素子のPd-Al₂O₃界面の水素応答特性を測定した結果 (Fig. 3 およびFig.12) を比較すると、Pd表面よりPd-Al₂O₃界面の応答時間が短いことがわかる。これは次のことを示唆している。大気中に保存したPd MIM素子のPd表面にはSおよびOが吸着し、水素を導入してもこれらの吸着層が水素の解離吸着をブロックするため、水素はPd内に拡散できない。しかし、時間とともに雰囲気中の水素はPd表面の酸素と反応し水蒸気として酸素を取り除くから、Pd表面の一部が清浄化され、水素吸着および内部拡散の「窓」が形成される。この「窓」からPd内部に拡散した水素原子が、Pd-Al₂O₃界面に達し、MIM素子のトンネル電流を増加させる。Pd中の水素原子の拡散係数は、室温で $D = 3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ であり¹⁹⁾、1秒間で水素原子は約5.5 μm 拡散する。Pd表面がすべてSなどの水素でクリーニングされにくい物質で覆われていない限り、この「窓」を通して水素がPd-Al₂O₃界面に伝達されるから、MIM素子の方が汚染物質が残留しているPd表面より水素応答性が良好なのであろう。

CもPd表面の汚染物質として考えられるが、CのオージェピークがPdのそれと重なり分離でき

ないため、ここでは言及しなかった。Hughes⁵⁾は、Pd-Siショットキーダイオードを1000ppmのCO雰囲気中にさらして、水素応答を調べたがその効果は極めてわずかであったと報告している。しかし、Cの影響については更なる検討が必要であろう。

5. まとめ

これまでの実験結果を以下に要約する。

- (1) 大気中に保存したPd MIM素子は、保存日数とともに水素応答時間が遅延する。
- (2) これはPd表面が大気中のSおよびOなどにより覆われ、水素の吸着サイトをブロックするからである。
- (3) Pd表面を覆ったOは、水素ガスによりクリーニングできるが、Sは取り除くことが困難であり、永続的な水素応答特性の劣化をもたらす。
- (4) Pd膜表面より、Pd-Al₂O₃界面の方が優れた水素応答特性を示す。
- (5) この理由は、Pd表面のOで覆われた部分が水素によりクリーニングされ、その部分を通して水素原子がPd内部に拡散し、Pd-Al₂O₃界面に到達できるからである。
- (6) Pd MIM素子を実用的な水素ガスセンサとするためには、Sによる汚染の影響を防ぐ手段を考える必要がある。

謝 辞

オージェ電子分光装置の使用の便宜を与えられ、実験結果について助言をいただいた大嶋重利教授に感謝する。実験結果の検討をしていただいている松下浩一教授に感謝する。卒業研究で実験に参加した学生諸君に感謝する。

References

- 1) I.Lundström, S.Shivaraman, C.Svensson, and L.Lundkvist : Appl. Phys. Lett. 26, 55 (1975).
- 2) K.I.Lundström, M.S.Shivaraman, and C.M.Svensson : J.Appl. Phys. 46, 3875 (1975).
- 3) M.C.Steele and B.A.Maclver : Appl. Phys. Lett. 28, 687 (1976).
- 4) P.F.Ruths, S.Ashok, S.J.Fonash, and J.M.Ruths : IEEE Trans. on Electron Devices, ED-28, 1003 (1981).
- 5) R.C.Hughes, W.K.Schubert, T.E.Zipperian, J.L.Rodriguez, and T.A.Plut : J.Appl. Phys. 62, 1074 (1987).
- 6) L.A.Harris : J.Electrochem. Soc. 127, 2657 (1980).
- 7) H.Y.Nie and Y.Nannichi : Jpn. J.Appl. Phys. 30, 906 (1991).
- 8) T.L.Poteat, and B.Lalevic : IEEE Trans. on Electron Devices, ED-29, 123 (1982).
- 9) A.Diligenti and M.Stagi : Electronics Lett. 19, 717 (1983).
- 10) K.Okuyama, N.Takinami, Y.Chiba, S.Ohshima, and S.Kambe : J.Appl. Phys. 76, 231 (1994).
- 11) S.Okuyama, K.Okuyama, N.Takinami, K.Matsushita, and Y.Kumagai : Jpn. J.Appl. Phys. 35, 2266 (1996).
- 12) S.Okuyama, K.Umemoto, K.Okuyama, S.Ohshima, and K.Matsushita : Jpn. J.Appl. Phys. 36, 1228 (1997).
- 13) S.Okuyama, H.Usami, K.Okuyama, H.Yamada, and K.Matsushita : Jpn. J. Appl. Phys. 36, 6905 (1997).
- 14) H.Lüth : Surfaces and Interfaces of Solid Materials, 3rd. ed. pp.464-466 (Springer, Berlin, 1995).
- 15) 山形県文化環境部環境保護課：平成13年度大気汚染状況測定結果, p.2 (2002).
- 16) J.Fogelberg and L.G.Petersson : Surface Sci. 350, 91 (1996).
- 17) I.Lundström : Sensors and Actuators, 1, 403 (1981).
- 18) I.Lundström and D. Soderberg : Sensors and Actuators, 2, 105 (1981/82).
- 19) J.Völkl and G.Alefeld : Hydrogen in Metals I, ed. by G.Alefeld and J.Völkl, p.325 (Springer, Berlin, 1978).